

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176872

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 5 B 1/24

C 0 1 B 21/083

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-320408

(22) 出願日 平成6年(1994)12月22日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 芳野 正

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 釜田 秀男

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 篠崎 武樹

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

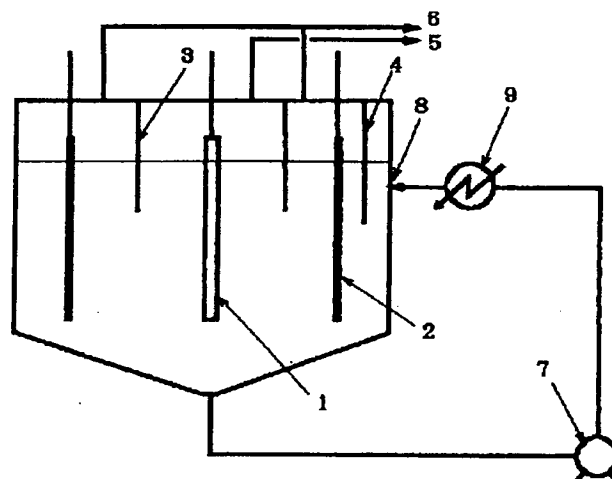
井東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 三フッ化窒素の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ニッケル陽極を用いて熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する方法において、電解液を強制的に対流させることによりニッケル陽極の溶解により生成するニッケル錯塩スラッジの発生を抑制する三フッ化窒素の製造方法。

【効果】 ニッケル錯塩スラッジの発生が抑制できるため、電解液の更新頻度の低減、交換作業の低減及び、これらによる操業率の向上が図れ、工業的に NF_3 を連続かつ安定的に製造する事が出来る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ニッケル陽極を用いて溶融塩電解により三フッ化窒素を製造する方法において、電解液を強制的に対流させることによりニッケル陽極の溶解により生成するニッケル錯塩スラッジの発生を抑制することを特徴とする三フッ化窒素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は三フッ化窒素（ NF_3 ）の製造方法に関する。更に詳しくは、工業的に安定的に三フッ化窒素（ NF_3 ）提供する製造方法に関する。

【0002】

【従来技術とその問題点】三フッ化窒素（以下 NF_3 ）は、超 L S I 半導体製造時のドライエッチング用ガスとして、或いはプラズマ CVD 装置のドライクリーニング用ガスとして用いられる工業的に重要なガスである。

【0003】 NF_3 の製造方法は大きく化学法と電解法とに分けられる。化学法は、第一段階として電解によりフッ素ガスを製造し、第二段階において得られたフッ素ガスと窒素含有原料とを反応させることにより NF_3 を製造するものである。一方、電解法は、窒素分およびフッ素分を含有する非水溶液系溶融塩を電解液とし、これを電解することにより NF_3 を製造するものである。

【0004】工業的な電解法の特徴としては、 CF_4 をほとんど含まない高純度の NF_3 を製造できることである。 CF_4 の沸点は NF_3 ガスの沸点に極めて接近している等、物性が極めて似ているため、 NF_3 ガス中の CF_4 を精製により除去することは極めて困難であり、高純度 NF_3 ガス製造のためには炭素源を有しない工程であることが重要である。

【0005】電解法において工業的に広く用いられている陽極材料はニッケルと炭素であるが、炭素電極を使用した場合、電極自体を炭素源として CF_4 が発生するため高純度の NF_3 の製造ができず、さらには電極が崩壊するなどの問題がある。

【0006】ニッケルを使用した場合は、 CF_4 発生の原因となる炭素源を有しない工程となるため、 CF_4 をほとんど含有しない高純度の NF_3 ガスを製造することが出来る。しかし、ニッケル陽極は次の欠点を有している。即ち、陽極に用いるニッケルは電解により、僅かに電解液中に溶解していく。さらに、長期間の電解を継続すると、ニッケル陽極は消耗し、やがて電極の更新が必要となる。

【0007】電解を継続していくと溶解したニッケルの多くは陰極に析出するが、一部はニッケル錯塩スラッジとして電解液中に蓄積していき、該電解液を汚染する。ニッケル錯塩スラッジがさらに増加すると電解液の粘度が増加し、電解槽内で局所的な温度分布が発生し、電解に悪影響を及ぼす。さらには電解槽の冷却又は、加熱の温度制御が困難となり、電解運転を停止せざるを得ない

場合がある。また、生成したニッケル錯塩スラッジは、電解槽下部に沈降、蓄積し、ついには電極と短絡してガスを発生し爆発する危険性がある。

【0008】このため、電解液の更新も必要となるが、これらの作業は大変煩雑で、連続操作を困難なものとしている。電極や電解液の更新頻度は電流量や電極の大きさによって異なるが、工業的には操業効率を低下させる最大の原因であり、大きな問題となっている。

【0009】そこで、上記問題点に対し、特開平 3-236486 号公報には、電解により発生したニッケル錯塩スラッジ、及び電解液を、電解槽下部に設置したスクリーフィーダーで連続的に電解槽から抜き出し、分離器によりニッケル錯塩スラッジ除去した後、電解液を電解槽に戻す方法が述べられている。

【0010】しかしながら、この方法はニッケル錯塩スラッジの発生を抑制するものではなく、根本的解決にはならない。さらに、この方法によると電解槽の構造が複雑になり、電解槽外に抜き出したニッケル錯塩スラッジの処理も必要となる。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、上記溶融塩電解法の欠点を排除し、効率良く NF_3 を製造することにある。

【0012】本発明者等はこれらの課題を解決するために鋭意検討した結果、長時間電解を行うと電解液内にニッケルイオンの濃度分布が発生すること、及びニッケル錯塩スラッジが電解液中のニッケルイオン濃度の高い部分で発生するという事実を見いだした。

【0013】以下、さらに詳しく本発明者らが明らかにしたニッケル錯塩スラッジの発生機構を説明する。即ち、電解開始後、陽極のニッケルが徐々に電解液中に溶解していくが、電解開始直後では電解液に溶解したニッケルイオンのほとんどが陰極に析出し、ニッケル錯塩スラッジはほとんど発生しない。ところが、更に電解を行っていくと時間の経過と共に電解槽内で局部的にニッケルイオン濃度の高い部分が発生し、このニッケルイオン濃度の高い部分でニッケル錯塩スラッジが生成する。

【0014】本発明者等の研究によれば、電解操作において電解液自体が電解液や電極の発熱、及び電解槽外部からの冷却、加熱による自然対流によりわずかではあるが緩やかに流動しており、若干の混合作用があるものの、電極や槽内の隔板の影響で、局所的な電解液の滞留部分が発生し、電解槽内でニッケルイオン濃度分布が発生している。特にニッケルが溶解する陽極付近でのニッケルイオン濃度が高い領域でニッケル錯塩スラッジが多く発生していることを見いだした。

【0015】そこで、これらの問題の解決策として、電解液を攪拌、混合等により強制的に対流させることにより、ニッケルイオンを連続的に陰極に析出させ、電解槽内でのニッケル錯塩スラッジの発生を抑制することが出

来ることを見だし、本発明の完成に至ったものである。

【0016】即ち本発明は、ニッケル陽極を用いて熔融塩電解により三フッ化窒素を製造する方法において、電解液を強制的に対流させることによりニッケル陽極の溶解により生成するニッケル錯塩スラッジの発生を抑制することを特徴とする三フッ化窒素の製造方法を提供するものである。

【0017】以下、本発明を詳細に開示する。本発明で用いる電極はニッケル電極であり、電極のニッケル含有量が5wt%以上の物をいう。

【0018】本発明の電解液を強制的に対流させる方法、手段としては、工業的に用いられる公知の混合方式の全て方法が問題なく使用出来る。強制対流を発生させる方法としては、ポンプやサーモサイホン式等の一般的な方法により電解液を抜き出し、循環させる方法が好適に使用される。また、電解槽内に攪拌機、混合機を設置し対流を発生させる方法を使用しても良い。

【0019】電解液を電解槽外へ抜き出し循環させる方式において、抜き出した電解液を温度調整を目的として、冷却又は加熱することは本発明を実施するにあたり何等支障ない。

【0020】また、温度差による密度差により発生する自然対流を利用した対流促進方式も全く問題無く使用できる。即ち、従来から行われている、電解液の温度調節を目的とした、電解槽内部、または外部からの冷却、加熱ではなく、電解液の一部を間接的に冷却、加熱し、電解液平均温度との温度差により電解液を対流させるものである。

【0021】したがって、電解液と冷却、加熱媒体との温度差の大きい方が対流促進効果がある。本発明において充分効果がある温度差は、5～120℃であり、電解液の温度調整の点から好ましくは10～70℃、更に好ましくは15～50℃、最も好ましくは20～40℃である。

【0022】本方式を行う具体的装置としては、電解液に蛇管やコイル状の配管を浸液し、冷却、加熱媒体を流す方法、又は電解槽本体の外部表面より冷却、加熱を行う方式が使用可能である。さらに必要に応じて冷却、加熱を交互に繰り返すことは、電解液に振動流を発生させるため、一層良い効果を奏するので好適である。

【0023】電解液の循環、混合により発生する対流量は特に限定されるものではないが、電解液の混合効果を促進するために電解槽内の電解液体積に対し、0.1～40.0倍量/時間、好ましくは0.5～30.0倍量/時間、さらに好ましくは1.0～20.0倍量/時間、最も好ましくは0.5～10.0倍量/時間の対流を発生させれば良い。

【0024】本発明を実施するのに好適な装置の具体例を図1～3に示す。図1は電解液を循環する場合の電解

槽の一例であり、外部に冷却用の熱交換器9を取り付け、循環液戻り部8には、ガスとの混合を防止するため邪魔板4を取り付けてある。図2は電解槽内に攪拌機を設置した場合の電解槽の一例で、攪拌機10近傍にはガスの混合を防止するため邪魔板4を取り付けてある。図3は電解槽外部に冷却、加熱用のジャケット11を設け冷媒13、及び加熱媒体12を交互に流せるようにした場合の電解槽の一例である。

【0025】電解液の循環における抜き出し、循環場所、及び対流の発生場所は重要である。電解槽内では、 NF_3 、 H_2 ガスがそれぞれ陽極、陰極から発生している。電極表面から発生したこれらのガスは気泡となって上昇する。これらのガスが混合すると爆発を引き起こすので、この混合を避けるため、電解槽には陽極と、陰極の間に隔板(スカート)があり陽極側と陰極側に分けられている。本発明の方法により発生した対流によるガスの混合を防ぐために、図1～3に示すような邪魔板を設置することはなんら差し支えない。

【0026】本発明では、前期の様に熔融電解法において電解液を強制的に対流させる以外は、従来公知の方法により実施される。即ち、酸性弗化アンモニウム又は弗化アンモニウム、或いはアンモニアと弗化水素とを原料とする $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 系や、これに酸性弗化カリウム、又は弗化カリウムを原料として加えた $\text{KF} \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 系熔融塩を電解することによって得られる。

【0027】電解時の電圧は5～10V、電解密度は1～15A/dm²程度で好適に実施出来る。

【0028】

【作用】本発明によれば、従来技術では不可能であったニッケル錯塩スラッジの発生抑制が達成出来る。その理由は必ずしも明確ではないが、電解液内にニッケルイオンの濃度分布が発生し、その部分でニッケル錯塩スラッジしており、電解槽内の濃度分布を均一にすることによりニッケル錯塩スラッジの発生を抑制するものと推察される。

【0029】

【実施例】以下に実施例で本発明を詳細に説明する。

【0030】実施例1

図1に示す電解槽により NF_3 の製造を行った。 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 系($\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ モル比=1.8)の熔融塩を0.05m³調合し、これを図1に示す電極材質が純度98.5wt%のニッケル電極で、容積0.07m³の電解槽に入れて電解した。電解液の循環量は、電解液体積に対し、2.0倍量/時間となるようにした。電流250A(陽極平均電流密度10A/dm²)、電解液温度120℃に制御して3カ月の長期連続電解を行ったところ、電解液温度はほぼ一定で推移し局所的な温度上昇はみられなかった。また、電圧の上昇は発生せず、もちろんガスの混合による爆発や、ニッケル錯塩スラッジによる電極の短絡を生ずることなく長期にわたって安全に

NF₃ ガスを製造することができた。電解開始1ヶ月目の電解液中のニッケル濃度は0.05wt%であった。また、電解終了後の電解液中のニッケル濃度は0.10wt%であった。

【0031】実施例2

図3に示す電解槽により原料、及び運転条件は実施例1と同様にしてNF₃の製造を行った。電解槽外部のジャケットには50℃の冷却水を20分流した後、通液を10分間停止した。続いて130℃の蒸気を20分流した後、通液を10分間停止した。この操作を交互に行った。この条件で3カ月の長期連続電解を行った。電解液温度は60分サイクルで±5℃の範囲で上昇、下降を繰り返すが平均値はほぼ一定で推移し、安定的に電解が行えた。また、実施例1の場合と同様に電圧の上昇は発生せず、もちろんガスの混合による爆発や、ニッケル錯塩スラッジによる電極の短絡を生ずることなく長期にわたって安全にNF₃ガスを製造することができた。電解開始1ヶ月目の電解液中のニッケル濃度は0.05wt%であった。また、電解終了後の電解液中のニッケル濃度は0.15wt%であった。

【0032】比較例1

図3に示す電解槽で、電解液を循環しない以外は、実施例1と同様にして電解を行なった。電解槽外部のジャケットには60℃の温水を連続して流して、電解液の温度制御を行った。実施例1と同様に3カ月長期連続電解を目指して本電解を行ったら、1ヶ月を経過したところから、電解槽内に局所的に温度分布が発生し、電解液の温度制御が困難となった。そこでジャケットの通液を60℃の温水から、20℃の冷却水に変更し電解を継続した。また、この時の電解液のニッケル濃度は0.75wt%であった。

【0033】さらに、20日電解を継続したが、電解槽内の温度が局所的に上昇しはじめ、制御困難となったため安全性を考え、それ以上の電解続行は危険と判断し電解を中止した。電解液、及び電解槽内を確認したところ、電解液はニッケル錯塩スラッジにより黄色く着色し、電解槽底部にはニッケル錯塩スラッジが約100m

m堆積していた。この時の電解液中のニッケル濃度は1.53wt%であった。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、従来技術では不可能であったニッケル錯塩スラッジの発生が抑制できるため、電解液の更新頻度の低減、交換作業の低減及び、これらによる操業率の向上が図れ、工業的にNF₃を連続かつ安定的に製造する事が出来る。即ち、比較例1は電解槽内のニッケルイオンの混合が不十分でありニッケル錯塩スラッジが発生する。これに対し、ニッケルイオンの混合が十分で、均一な濃度分布が達成出来る実施例1～2はニッケル錯塩スラッジの発生が抑制されているのは明かであり、本発明はNF₃ガスを工業的に製造する上で極めて有意義なことである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に好適な電解槽の一例（電解液の循環）

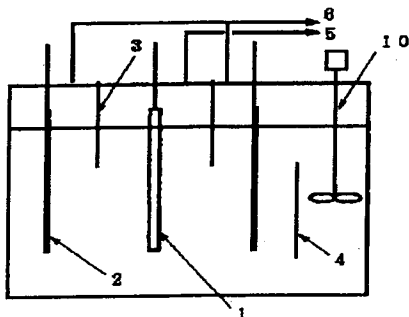
【図2】本発明の実施に好適な電解槽の一例（攪拌機の設置）

20 【図3】本発明の実施に好適な電解槽の一例（自然対流を利用した対流促進方式）

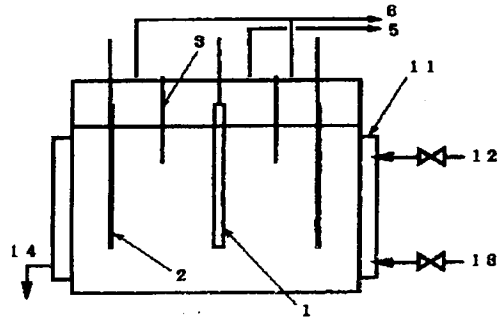
【符号の説明】

- 1 陽極
- 2 陰極
- 3 隔板（スカート）
- 4 邪魔板
- 5 NF₃ ガス
- 6 H₂ ガス
- 7 循環ポンプ
- 8 循環液もどり部
- 9 熱交換器
- 10 攪拌機
- 11 ジャケット
- 12 蒸気または加熱媒体
- 13 冷却水または冷媒体
- 14 冷却水または冷媒、蒸気または加熱媒体出口

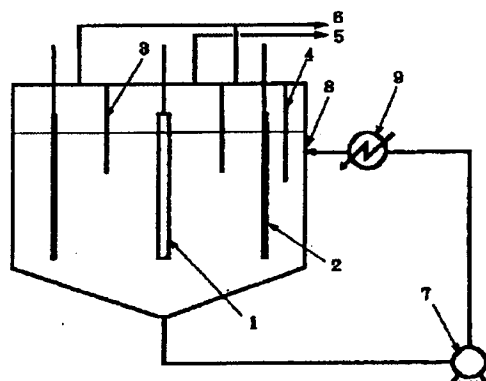
【図2】



【図3】



【図 1】



特開平 08-176872

(21)Application number : 06-320408 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 22.12.1994 (72)Inventor : YOSHINO TADASHI

KAMATA HIDEO

SHINOZAKI TAKEKI

(54) PRODUCTION OF NITROGEN TRIFLUORIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a production method with which the formation of Ni complex salt sludge is prevented from occurring and high purity gaseous NF₃ can stably be produced by using Ni as the anode and circulating a fused salt electrolytic bath so as to cause convection within the bath at the time of producing NF₃, with fused salt electrolysis.

CONSTITUTION: In this production method, an electrolytic tank provided with an anode 1 and cathodes 2 is divided into an anode chamber and cathode chamber by using partition plates 3 (skirts). In this electrolytic tank, an Ni plate is used as the anode 1 and also, a fused salt of NH₄F.HF or KF.NH₄F.HF is used as the electrolytic bath and further, this electrolytic bath is circulated so as to cause convection within the bath by using a circulating device provided with a circulating pump 7 and a heat exchanger 9. Thus, the formation of nickel complex salt sludge due to stagnation of the electrolytic bath around the Ni anode 1 is prevented from occurring and high purity gaseous NF₃ 5 and gaseous H₂ 6 can stably be taken out of the anode chamber and cathode chamber respectively.

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the 3 nitrogen fluoride characterized by controlling generating of the nickel complex salt sludge generated by the dissolution of a nickel anode by circulating the electrolytic solution compulsorily in the approach of manufacturing 3 nitrogen fluoride by molten salt electrolysis using a nickel anode.